

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/04		C 0 1 G 53/04	5 H 0 2 8
H 0 1 M 4/32		H 0 1 M 4/32	5 H 0 5 0
10/30		10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数55 O L （全 19 頁）

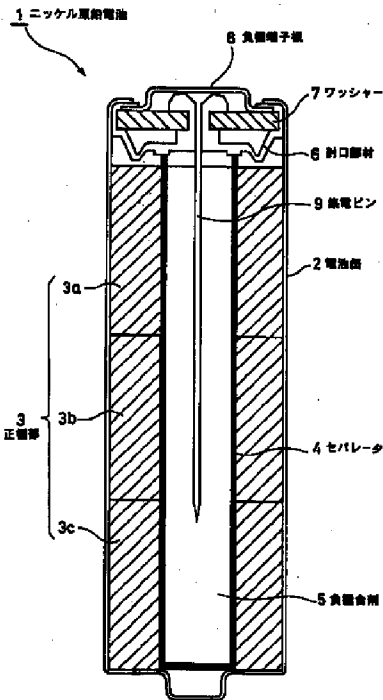
(21)出願番号	特願2000-398517(P2000-398517)	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号
(22)出願日	平成12年12月27日 (2000. 12. 27)	(72)発明者	林 直輝 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ ー株式会社内
		(74)代理人	100080883 弁理士 松隈 秀盛
		F ターム(参考)	4G048 AA03 AB02 AC06 AD03 AE05 5H028 AA05 EE01 EE05 5H050 AA07 BA11 CA02 CB13 DA02 DA03 DA09 DA13 EA02 EA09 EA11 FA07 FA17 HA01 HA08

(54)【発明の名称】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、並びにニッケル亜鉛電池

(57)【要約】

【課題】 充放電サイクルによる容量劣化を防止できるニッケル亜鉛電池を提供する。

【解決手段】 ニッケル亜鉛電池1はインサイドアウト構造を有する。正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極部3を外周部に有する。また、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状の負極合剤5を中心部に配する。また、正極部3と負極合剤5の間にセパレータ4を配する。ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、望ましくは亜鉛を0.01〜30質量%含有し、さらに望ましくは亜鉛を0.01〜10質量%含有し、さらに望ましくは亜鉛を0.01〜5質量%含有する。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、望ましくはコバルトを0.05〜30質量%含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項2】 請求項1記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～30質量%含有する。

【請求項3】 請求項1記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有する。

【請求項4】 請求項1記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～5質量%含有する。

【請求項5】 コバルトを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項6】 請求項5記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.05～30質量%含有する。

【請求項7】 亜鉛およびコバルトを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項8】 請求項7記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～20質量%含有する。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.01～20質量%含有する。

【請求項9】 請求項7記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有する。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.01～20質量%含有する。

【請求項10】 請求項7記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～5質量%含有する。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.01～20質量%含有する。

【請求項11】 請求項1記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項12】 請求項5記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項13】 請求項7記載のベータ型オキシ水酸化

ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項14】 請求項1記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4～2.2(g/cm<sup>3</sup>)である。

【請求項15】 請求項5記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4～2.2(g/cm<sup>3</sup>)である。

【請求項16】 請求項7記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4～2.2(g/cm<sup>3</sup>)である。

【請求項17】 以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

(イ) 亜鉛塩またはコバルト塩を含む、ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、亜鉛またはコバルトを含有する水酸化ニッケルを合成する第1の工程。

(ロ) 上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程。

【請求項18】 請求項17記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) 水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項19】 請求項17記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項20】 請求項19記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～30質量%含有する。

【請求項21】 請求項19記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有する。

【請求項22】 請求項19記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.0

1～5質量%含有する。

【請求項23】 請求項19記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.05～30質量%含有する。

【請求項24】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、以下のことを特徴とする正極活物質。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を含有する。

【請求項25】 請求項24記載の正極活物質は、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～30質量%含有する。

【請求項26】 請求項24記載の正極活物質は、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有する。

【請求項27】 請求項24記載の正極活物質は、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～5質量%含有する。

【請求項28】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、以下のことを特徴とする正極活物質。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを含有する。

【請求項29】 請求項28記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.05～30質量%含有する。

【請求項30】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、以下のことを特徴とする正極活物質。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛およびコバルトを含有する。

【請求項31】 請求項30記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～20質量%含有する。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.01～20質量%含有する。

【請求項32】 請求項30記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有する。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.01～20質量%含有する。

【請求項33】 請求項30記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～5質量%含有する。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.01～20質量%含有する。

【請求項34】 請求項24記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項35】 請求項28記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項36】 請求項30記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項37】 請求項24記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が $1.8 \sim 2.7 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であり、バルク密度が $1.4 \sim 2.2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ である。

【請求項38】 請求項28記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が $1.8 \sim 2.7 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であり、バルク密度が $1.4 \sim 2.2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ である。

【請求項39】 請求項30記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が $1.8 \sim 2.7 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であり、バルク密度が $1.4 \sim 2.2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ である。

【請求項40】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、以下のことを特徴とするニッケル亜鉛電池。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を含有する。

【請求項41】 請求項40記載のニッケル亜鉛電池は、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.0

1～30質量%含有する。

【請求項42】 請求項40記載のニッケル亜鉛電池は、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有する。

【請求項43】 請求項401記載のニッケル亜鉛電池は、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～5質量%含有する。

【請求項44】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイداウト構造であるニッケル亜鉛電池において、以下のことを特徴とするニッケル亜鉛電池。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを含有する。

【請求項45】 請求項44記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.05～30質量%含有する。

【請求項46】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイダウト構造であるニッケル亜鉛電池において、以下のことを特徴とするニッケル亜鉛電池。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛およびコバルトを含有する。

【請求項47】 請求項46記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～20質量%含有する。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.01～20質量%含有する。

【請求項48】 請求項46記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有する。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.01～20質量%含有する。

【請求項49】 請求項46記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～5質量%含有する。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを

0.01～20質量%含有する。

【請求項50】 請求項40記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項51】 請求項44記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項52】 請求項46記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項53】 請求項40記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4～2.2(g/cm<sup>3</sup>)である。

【請求項54】 請求項44記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4～2.2(g/cm<sup>3</sup>)である。

【請求項55】 請求項46記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4～2.2(g/cm<sup>3</sup>)である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質、並びにこの正極を使用するニッケル亜鉛電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の携帯用電子機器の普及により、筒形アルカリ電池の需要は増える一方である。また、従来駆動電圧が高かった携帯用電子機器も次第に低電圧化されることから低電圧系の二次電池は非常に重要な位置を占めるようになる。一方、一次電池を二次電池化し、繰り返し使用することで、環境的負荷を低減することができる。

【0003】 従来、正極活物質にニッケルを用いた電池としてニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池があ

るが、いずれもニッケル正極は主成分を水酸化ニッケルとして用いられており、電池を使用するためにはまず充電する必要性があり、作製した時点ではすぐには使用できないという欠点がある。

【0004】一方、初回充電の必要のない電池として正極活物質に二酸化マンガ、負極活物質に亜鉛を用いたアルカリ電池が提案されている。しかし、二酸化マンガは充放電サイクルにおける可逆性が悪く、放電した後、充電しても初期の二酸化マンガに戻りにくいため、充放電サイクルを重ねると容量は急激に劣化する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】また、このような充放電サイクルによる容量劣化は正極活物質にオキシ水酸化ニッケルを活物質として用いたニッケル亜鉛電池においても起こる。その容量劣化は充電時におけるガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成による電極膨張による内部抵抗の増大に原因がある。電極膨張を抑制することにより充放電サイクルによる容量劣化を防ぐ試みがなされているが、その問題の解決は困難である。

【0006】本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、充放電サイクルによる容量劣化を防止できるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、並びにニッケル亜鉛電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を含有する。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～30質量%含有することが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有することがさらに望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～5質量%含有することがさらに望ましい。

【0008】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを含有する。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.05～30質量%含有することが望ましい。

【0009】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛およびコバルトを含有する。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～20質量%含有し、かつコバルトを0.01～20質量%含有することが望ましい。また、亜鉛を0.01～10質量%含有し、かつコバルトを0.01～20質量%含有することがさらに望ましい。また、亜鉛を0.01～5質量%含有し、かつコバルトを0.01～20質量%含有することがさらに望ましい。

【0010】上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることが望ましい。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7 (g/cm<sup>3</sup>) であり、バルク密度が1.4～

2.2 (g/cm<sup>3</sup>) であることが望ましい。

【0011】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下の工程を含む。(イ) 亜鉛塩またはコバルト塩を含む、ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、亜鉛またはコバルトを含有する水酸化ニッケルを合成する第1の工程。(ロ) 上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程。

【0012】上述の水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることが望ましい。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることが望ましい。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～30質量%含有することが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有することがさらに望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～5質量%含有することがさらに望ましい。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.05～30質量%含有することが望ましい。

【0013】本発明の正極活物質は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは亜鉛を含有する。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～30質量%含有することが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～10質量%含有することがさらに望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～5質量%含有することがさらに望ましい。

【0014】本発明の正極活物質は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルはコバルトを含有する。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.05～30質量%含有することが望ましい。

【0015】本発明の正極活物質は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛およびコバルトを含有する。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～20質量%含有し、かつコバルトを0.01～20質量%含有することが望ましい。また、亜鉛を0.01～10質量%含有し、かつコバルトを0.01～20質量%含有することがさらに望ましい。また、亜鉛を0.01～5質量%含有し、かつコバルトを0.01～20質量%含有することがさらに望ましい。

【0016】上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることが望ましい。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7 (g/cm<sup>3</sup>) であり、バルク密度が1.4～2.2 (g/cm<sup>3</sup>) であることが望ましい。

【0017】本発明のニッケル亜鉛電池は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した

正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池であり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは亜鉛を含有する。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01~30質量%含有することが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01~10質量%含有することがさらに望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01~5質量%含有することがさらに望ましい。

【0018】本発明のニッケル亜鉛電池は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池であり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルはコバルトを含有する。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを0.05~30質量%含有することが望ましい。

【0019】本発明のニッケル亜鉛電池は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池であり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛およびコバルトを含有する。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01~20質量%含有し、かつコバルトを0.01~20質量%含有することが望ましい。また、亜鉛を0.01~10質量%含有し、かつコバルトを0.01~20質量%含有することがさらに望ましい。また、亜鉛を0.01~5質量%含有し、かつコバルトを0.01~20質量%含有することがさらに望ましい。

【0020】上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることが望ましい。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8~2.7 (g/cm<sup>3</sup>) であり、バルク密度が1.4~2.2 (g/cm<sup>3</sup>) であることが望ましい。

【0021】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、並びにニッケル亜鉛電池によれば、亜鉛を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルとすることにより、または、以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法とすることにより、すなわち亜鉛塩を含むニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、亜鉛を含有する水酸化ニッケルを合成

する第1の工程、上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程、または、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、亜鉛を含有することにより、または、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが亜鉛を含有することにより、亜鉛を固溶させたベータ型オキシ水酸化ニッケルでは、結晶内に欠陥ができ、結晶がひずむことによってプロトンの自由さが増し、拡散速度が大きくなる。

【0022】また、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、並びにニッケル亜鉛電池によれば、コバルトを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルとすることにより、または、以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法とすることにより、すなわちコバルト塩を含む、ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、コバルトを含有する水酸化ニッケルを合成する第1の工程、上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程、または、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、コバルトを含有することにより、または、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがコバルトを含有することにより、コバルトを固溶させたベータ型オキシ水酸化ニッケルでは、ニッケル電極の酸化電位を下げるため、酸素過電圧が大きくなる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、並びにニッケル亜鉛電池にかかる発明の実施の形態について説明する。

【0024】まず、本発明のニッケル亜鉛電池の構成について説明する。図1は本実施の形態にかかるニッケル亜鉛電池の一構成例を示す縦断面図である。すなわち、このニッケル亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル ( $\beta\text{-NiOOH}$ ) を正極活物質とする正極と、亜鉛を負極活物質とする負極とを有する電池である。

【0025】具体的には、このニッケル亜鉛電池1は、

電池缶2と、正極部3と、セパレータ4と、負極合剤5と、封口部材6と、ワッシャー7と、負極端子板8と、集電ピン9とを備えている。ここで、電池缶2は、例えば鉄にニッケルめっきが施されており、電池の外部正極端子となる。

【0026】正極部3は、中空円筒状をしており、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤である黒鉛粉末と、電解液である水酸化カリウム水溶液とからなる正極合剤を中空円筒状に成形した正極ペレット3a、3b、3cが電池缶2の内部に積層されている。セパレータ4

は、中空円筒状をしており、正極部3の内側に配される。

【0027】負極合剤5は、負極活物質となる粒状亜鉛と、水酸化カリウム水溶液を使用した電解液と、負極合剤5をゲル状として粒状亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とからなる。

【0028】そして、正極部3と、負極合剤5が充填されたセパレータ4とが内部に収納された電池缶2の開口部は、封口部材6がこの開口部を封口するために嵌合されている。封口部材6はプラスチック材からなり、更に封口部材6を覆うようにワッシャー7と負極端子板8とが取り付けられている。

【0029】更に、上記ワッシャー7が取り付けられた封口部材6の貫通孔には、上方から黄銅製の集電ピン9が圧入されている。これにより、負極の集電は、負極端子板8に溶接された釘状の集電ピン9が封口部材6の中央部に形成された貫通孔に圧入されて、負極合剤に達することで確保されている。また、正極の集電は、正極部3と電池缶2とが接続されることで確保される。そして、電池缶2の外周面は、図示しない外装ラベルによって覆われており、電池缶2の下部に正極端子が位置している。

【0030】つぎに、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルについて詳細に説明する。まず、従来のベータ型オキシ水酸化ニッケルについて説明する。図2は、従来の略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(A)と、従来の非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(B)を示す図である。

【0031】ここで、図2のAおよびBにおいて、それぞれ上段は従来の略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル、および従来の非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルの電子顕微鏡写真を示すものであり、またそれぞれ下段は上段の写真の粒子の外形をわかりやすいように示したものである。

【0032】図2Aからわかるように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。すなわち、ほとんどの粒子の表面は角が取れ比較的滑らかである。一部の粒子の形状は若干細長いものや若干扁平に近いものもあるが全体としては略球状を呈している。

【0033】後述する実施例においては、本発明のベ

タ型オキシ水酸化ニッケルと比較するために、この従来の略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを従来例として用いた。

【0034】従来の略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の平均粒径と粒度分布の範囲内にある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、19～40 $\mu\text{m}$ の範囲内にある。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布は、5～80 $\mu\text{m}$ の範囲内にある。なお、粒度分布の最小値はふるい下5%の値であり、粒度分布の最大値はふるい下95%の値である。

【0035】従来の略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ(Tap)密度とバルク(Bulk)密度はつぎの範囲内にある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ密度は2.2～2.7 $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にある。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク密度は1.6～2.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にある。

【0036】なお、タップ密度とバルク密度(「かさ密度」ともいう)の測定方法はつぎの通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、この時の質量をA(g)、体積をB( $\text{cm}^3$ )、容器を持ち上げて容器の底を机などに200回軽くぶつけた(タッピング)後の体積をC( $\text{cm}^3$ )とすると以下の式で定義される。

バルク密度=A/B( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

タップ密度=A/C( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

【0037】つぎに、本発明の正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルについて説明する。本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を含有している。亜鉛の含有率は、0.01～30質量%の範囲にあることが望ましい。また、0.01～10質量%の範囲にあることがさらに望ましい。また、0.01～5質量%の範囲にあることがさらに望ましい。なお、亜鉛はベータ型オキシ水酸化ニッケルに固溶していることが望ましい。また、亜鉛の含有量は亜鉛含有率で表し、亜鉛含有率(質量%)={亜鉛量/(ニッケル量+亜鉛量)} $\times$ 100とする。

【0038】また、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、コバルトを含有している。コバルトの含有率は0.05～30質量%の範囲にあることが望ましい。なお、コバルトはベータ型オキシ水酸化ニッケルに固溶していることが望ましい。また、コバルトの含有量はコバルト含有率で表し、コバルト含有率(質量%)={コバルト量/(ニッケル量+コバルト量)} $\times$ 100とする。

【0039】また、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛およびコバルトを含有している。ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛を0.01～20質量%含有しかつコバルトを0.01～20質量%含有することが望ましい。また、亜鉛を0.01～10質量%含有しかつコバルトを0.01～20質量%含有することが

さらに望ましい。また、亜鉛を0.01～5質量%含有しかつコバルトを0.01～20質量%含有することがさらに望ましい。なお、亜鉛およびコバルトはベータ型オキシ水酸化ニッケルに固溶していることが望ましい。

【0040】また、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。その略球状の程度は、上述した従来の略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルと同程度である。言い換えると、図2Aで説明した形状と同程度である。すなわち、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、ほとんどの粒子の表面は角が取れ比較的滑らかである。一部の粒子の形状は若干細長いものや若干扁平に近いものもあるが全体としては略球状を呈している。

【0041】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は5～30 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。この範囲内にあると、粒子間の接触面積が大きくなり、反応性が向上するという利点があるからである。

【0042】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布は1～60 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。

【0043】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7( $\text{g}/\text{cm}^3$ )であり、バルク密度が1.4～2.2( $\text{g}/\text{cm}^3$ )であることが望ましい。

【0044】つぎに、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法について説明する。ベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、つぎの2つの工程を含んでいる。

【0045】第1の工程では、亜鉛塩または(および)コバルト塩を含む、ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、亜鉛または(および)コバルトを含有する水酸化ニッケルを合成する。

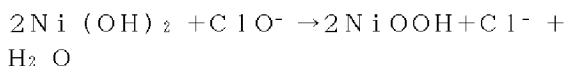
【0046】本発明の亜鉛または(および)コバルトを含有させているベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法において、亜鉛または(および)コバルトはベータ型水酸化ニッケルの時点で含有されている。ベータ型水酸化ニッケルは硫酸ニッケルや硝酸ニッケルのようなニッケル塩を水に溶解して所定濃度のニッケル塩水溶液を調製し、ここに水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液のようなアルカリ水溶液を混合して不溶性の水酸化ニッケルを中和反応で生成させる。

【0047】この後、この水酸化ニッケルを水洗することにより不要な副生塩を除去し、更に乾燥して製造されている。この時、亜鉛または(および)コバルトを含有させているベータ型水酸化ニッケルは硫酸亜鉛や硫酸コバルトのような塩をニッケル塩とともにあらかじめ水に溶解させることによって得られる。

【0048】第1工程により得られる水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、そのタップ密度は1.8～2.7( $\text{g}/\text{cm}^3$ )であり、バルク密度は

1.4～2.2( $\text{g}/\text{cm}^3$ )であることが望ましい。

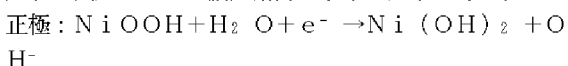
【0049】つぎに、第2の工程では、第1の工程で得られた水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩からなる酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する。すなわち、水酸化ニッケルを適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させる方法(化学酸化法)によりオキシ水酸化ニッケルを合成すると、その過程において、ベータ型、ガンマ型に関わらず、上述した不純物イオンが合成液相中に流出して結晶内からある程度除去され、その結果、自己放電の少ない、1次電池用の活物質により適したオキシ水酸化ニッケルが得られる。ちなみに、この時の酸化反応は以下の通りである。



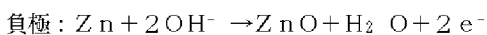
この時、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルが異なる。すなわち、所定のpHにすることにより高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケルが生成する。

【0050】つぎに、一般的なニッケル亜鉛電池における、正極反応、負極反応、全反応および理論起動力について説明し、さらにニッケル極内の内部抵抗が増加し、充放電サイクルの容量が劣化する機構について説明する。

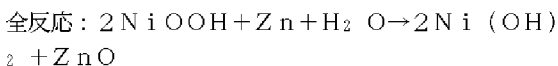
【0051】ニッケル亜鉛における正極反応、負極反応、全反応および理論起動力は以下の通りである。



$$E_0 = 0.49\text{V}$$



$$E_0 = -1.25\text{V}$$



$$\text{理論起動力: } E_0 = 1.74\text{V}$$

このように放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成する。

【0052】一方、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたニッケル亜鉛電池においては充電時、特に過充電時におけるガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制することが充放電サイクルによる容量劣化を防止するために重要である。

【0053】一般にニッケル極は充電反応によってベータ型水酸化ニッケル内のプロトンが電解液中の水酸イオンと反応して水を生成する。このプロトンは結晶内を移動するが、その移動のしやすさを示す拡散速度は結晶格子内を自由に動くことができるかどうかで決まり、拡散速度が小さい場合には高次酸化物であるガンマ型オキシ水酸化ニッケルを多量に生成することになる。

【0054】また、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの真



密度は $3.79\text{ g/cm}^3$ であり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの真密度 $4.68\text{ g/cm}^3$ に比べて小さいため体積膨張を引き起こす。一方、このガンマ型オキシ水酸化ニッケルが放電されるとアルファ型水酸化ニッケルを生成し、真密度は $2.82\text{ g/cm}^3$ となりさらに体積膨張を引き起こす。このような体積膨張によってニッケル極内の内部抵抗が増加し、充放電サイクルの容量が劣化する。

【0055】これに対して本発明は、亜鉛、コバルトの少なくとも1種類の元素を含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質に用いることによってガンマ型オキシ水酸化ニッケル生成による電極膨張を抑制し、充放電サイクルによる容量劣化を大幅に向上させることができる。

【0056】すなわち、本発明の亜鉛を含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルでは、結晶内に欠陥ができ、結晶がひずむことによってプロトンの自由が増し、拡散速度が大きくなる。よって、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成による体積膨張を抑制し、充放電サイクルによる容量劣化を向上することができる。

【0057】また、コバルトを含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いることにより、ニッケル電極の酸化電位を下げるため、酸素過電圧が大きくなり、充電効率は向上し、2サイクル目以降の放電容量の低下を抑制する。またガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成による体積膨張を亜鉛のように顕著ではないが抑制する。これらの作用にによって、充放電サイクルによる容量劣化が少なくなる。一般に、充電効率は酸素発生反応との競合で決定される。

【0058】なお、上述の発明の実施の形態では、正極活物質としてその形状が略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルについて説明したが、このベータ型オキシ水酸化ニッケルはその形状が略球状のものに限定されるわけではなく、その他いかなる形状の場合においても、本発明が適用できることはもちろんである。

【0059】また、上述の発明の実施の形態では、円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、電池サイズは特に限定されるものではない。

【0060】また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0061】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。

【0062】[実施例1] まず、亜鉛を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。すなわち、最初に

硫酸亜鉛を所定量含む、硫酸ニッケルまたは硝酸ニッケルの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を加え混合して、亜鉛を含有する不溶性の水酸化ニッケルを合成する。この後、この水酸化ニッケルを水洗することにより不要な副生塩を除去し、更に乾燥して製造する。この工程により得られる水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0063】つぎに、上述で得られた水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩からなる酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する。この工程により得られるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、得られたベータ型オキシ酸化ニッケルは亜鉛を0.01質量%含有している。

【0064】つぎに、上述のベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて、単三形のニッケル亜鉛電池の作製した。すなわち、上述で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルと、黒鉛粉末（平均粒径： $6\text{ }\mu\text{m}$ 、粒度分布： $1\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 、灰分0.3重量%以下の高純度粉末黒鉛）と、水酸化カリウム水溶液（40重量%）とを用いて、ベータ型オキシ水酸化ニッケル：黒鉛粉末：水酸化カリウム水溶液を10：1：1の割合で混合して正極合剤とし、これを電池缶内で10gの外径13.3、内径9.0mm、高さ40mmの中空円筒状に成形した。

【0065】つぎに、この正極部の内側に、不織布からなるセパレータ（親水化処理したポリオレフィン系セパレータ）を挿入し、1.5gの水酸化カリウム水溶液を注液後、亜鉛粉末、ゲル化剤、水酸化カリウム水溶液の65：1：34の混合物に添加剤を微量加えて作成した負極合剤を5g充填した。最後に、電池缶の開口部を、スプリングと集合ピンとが取り付けられた封口部材により封口して、インサイドアウト構造である単三形のニッケル亜鉛電池（アルカリ電池）を作製した。

【0066】[実施例2～9] 正極活物質に亜鉛を0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 30質量%含有させたベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて実施例1と同様にして電池を試作した。

[実施例10] ここでは、コバルトを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。すなわち、最初に硫酸コバルトを所定量含む、硫酸ニッケルまたは硝酸ニッケルの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を加え混合して、コバルトを含有する不溶性の水酸化ニッケルを合成する。また、最終的に得られたベータ型オキシ酸化ニッケルはコバルトを0.01質量%含有している。このほかの条件は実施例1と同様である。

[実施例11～18] 正極活物質にコバルトを0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20, 30質量%含有させたベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて実施例10と同様にして電池を試作した。

〔実施例19〕ここでは、亜鉛およびコバルトを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。すなわち、最初に硫酸亜鉛および硫酸コバルトを所定量含む、硫酸ニッケルまたは硝酸ニッケルの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を加え混合して、亜鉛およびコバルトを含有する不溶性の水酸化ニッケルを合成する。また、最終的に得られたベータ型オキシ酸化ニッケルは亜鉛を0.01質量%およびコバルトを0.01質量%含有している。このほかの条件は実施例1と同様である。

〔実施例20～26〕正極活物質に亜鉛を0.01質量%及びコバルトを0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20質量%含有させたベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて実施例19と同様にして電池を試作した。

〔実施例27～34〕正極活物質に亜鉛を0.05質量%及びコバルトを0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20質量%含有させたベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて実施例19と同様にして電池を試作した。

〔実施例35～42〕正極活物質に亜鉛を0.1質量%及びコバルトを0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20質量%含有させたベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて実施例19と同様にして電池を試作した。

〔実施例43～50〕正極活物質に亜鉛を0.5質量%及びコバルトを0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20質量%含有させたベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて実施例19と同様にして電池を試作した。

〔実施例51～58〕正極活物質に亜鉛を1質量%及びコバルトを0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20質量%含有させたベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて実施例19と同様にして電池を試作した。

〔実施例59～66〕正極活物質に亜鉛を5質量%及びコバルトを0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20質量%含有させたベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて実施例19と同様にして電池を試作した。

〔実施例67～74〕正極活物質に亜鉛を10質量%及びコバルトを0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20質量%含有させたベータ型オキシ酸化ニッケルを用いて実施例19と同様にして電池を試作した。

〔実施例75～82〕正極活物質に亜鉛を20質量%及びコバルトを0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20質量%含有させたベータ型オキシ酸

化ニッケルを用いて実施例19と同様にして電池を試作した。

【0067】〔従来例〕ここでは、亜鉛およびコバルトを含有しないベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。すなわち、最初に硫酸ニッケルまたは硝酸ニッケルの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を加え混合して、不溶性の水酸化ニッケルを合成する。このほかの条件は実施例1と同様である。

【0068】つぎに、上述の実施例1～82、および従来例において作製したニッケル亜鉛電池について、充放電試験を行うことによって充放電サイクルによる容量維持率を調べた。

【0069】充放電試験は各実施例および従来例につき10個の電池を電流100mAで電圧が1Vになるまで放電した後、電圧が1.9Vに達するまでの充電を行う過程を1サイクルとし、100サイクル後の容量維持率を比較した。

【0070】容量維持率は初回の放電容量に対する割合(%)であって次式で表される。

100サイクル目の容量維持率(%) =  $\left[ \left( 100 \text{ サイクル目の放電容量} \right) / \left( \text{初回の放電容量} \right) \right] \times 100$

【0071】また、2サイクル目の放電容量を算出した。2サイクル目の放電容量は、実施例14の電池の放電容量を100とした時の値で表した。ここで、2サイクル目の放電容量を評価項目とした理由は、初回の放電容量(1サイクル目の放電容量)の比較では、理論容量の多い(電池内の活物質が多い)ものほど大きな放電容量を示し、すなわちこの放電開始の電池では一次電池と同じ評価をしていることになる。二次電池の場合では、充放電効率(%)  $(= (\text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100)$  という重要な項目があり、すなわち充電をして初めて得られる値であるので、2サイクル目を選んでい

る。また充放電効率ではなく容量を評価項目としたのは、効率が良くても容量が小さければ意味をなさないからである。

【0072】また、理論放電容量を算出した。本実施例の電池の正極活物質において亜鉛が含有した量だけニッケル量が減少したと仮定して実際に充放電可能な理論放電容量を算出した。このとき亜鉛およびコバルトを含有させていない従来例の電池の理論放電容量を100とする。

【0073】実施例1～82および従来例についての、容量維持率(%)、2サイクル目の放電容量、および理論放電容量の測定結果は表1～10に示すとおりである。

【0074】

【表1】

	亜鉛含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	理論放電 容量	2サイクル目 の放電容量
従来例	0	50	100	79
実施例1	0.01	55	99.99	79
実施例2	0.05	80	99.95	80
実施例3	0.1	83	99.9	80
実施例4	0.5	86	99.5	79
実施例5	1	90	99	78
実施例6	5	92	95	74
実施例7	10	92	90	64
実施例8	20	92	80	55
実施例9	30	92	70	45

【0075】

\*【0076】

【表2】

【表3】

	コバルト含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	2サイクル目 の放電容量
従来例	0	50	79
実施例10	0.01	50	80
実施例11	0.05	60	92
実施例12	0.1	65	95
実施例13	0.5	67	98
実施例14	1	69	100
実施例15	5	70	100
実施例16	10	73	100
実施例17	20	73	100
実施例18	30	69	90

20

30

\*

	亜鉛含有率 (質量%)	コバルト含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	2サイクル目 の放電容量
実施例19	0.01	0.01	55	80
実施例20	0.01	0.05	63	92
実施例21	0.01	0.1	69	95
実施例22	0.01	0.5	70	98
実施例23	0.01	1	72	100
実施例24	0.01	5	74	100
実施例25	0.01	10	77	100
実施例26	0.01	20	77	100

【0077】

※ ※【表4】

	亜鉛含有率 (質量%)	コバルト含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	2サイクル目 の放電容量
実施例27	0.05	0.01	80	80
実施例28	0.05	0.05	89	91
実施例29	0.05	0.1	93	94
実施例30	0.05	0.5	94	98
実施例31	0.05	1	96	100
実施例32	0.05	5	97	100
実施例33	0.05	10	98	100
実施例34	0.05	20	98	100

【0078】

\* \* 【表5】

	亜鉛含有率 (質量%)	コバルト含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	2サイクル目 の放電容量
実施例35	0.1	0.01	83	80
実施例36	0.1	0.05	92	90
実施例37	0.1	0.1	95	94
実施例38	0.1	0.5	96	97
実施例39	0.1	1	97	100
実施例40	0.1	5	98	100
実施例41	0.1	10	99	100
実施例42	0.1	20	99	100

【0079】

\* \* 【表6】

	亜鉛含有率 (質量%)	コバルト含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	2サイクル目 の放電容量
実施例43	0.5	0.01	86	79
実施例44	0.5	0.05	94	89
実施例45	0.5	0.1	96	94
実施例46	0.5	0.5	97	97
実施例47	0.5	1	99	99
実施例48	0.5	5	100	100
実施例49	0.5	10	100	100
実施例50	0.5	20	100	100

【0080】

\* \* 【表7】

	亜鉛含有率 (質量%)	コバルト含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	2サイクル目 の放電容量
実施例51	1	0.01	89	78
実施例52	1	0.05	96	89
実施例53	1	0.1	97	94
実施例54	1	0.5	99	96
実施例55	1	1	100	98
実施例56	1	5	100	99
実施例57	1	10	100	99
実施例58	1	20	100	99

【0081】

\* \* 【表8】

	亜鉛含有率 (質量%)	コバルト含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	2サイクル目 の放電容量
実施例59	5	0.01	92	74
実施例60	5	0.05	98	84
実施例61	5	0.1	99	89
実施例62	5	0.5	100	91
実施例63	5	1	100	93
実施例64	5	5	100	95
実施例65	5	10	100	95
実施例66	5	20	100	95

【0082】

※ ※ 【表9】

	亜鉛含有率 (質量%)	コバルト含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	2サイクル目 の放電容量
実施例67	10	0.01	92	64
実施例68	10	0.05	98	73
実施例69	10	0.1	99	79
実施例70	10	0.5	100	81
実施例71	10	1	100	83
実施例72	10	5	100	90
実施例73	10	10	100	90
実施例74	10	20	100	90

【0083】

★ ★ 【表10】

	亜鉛含有率 (質量%)	コバルト含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	2サイクル目 の放電容量
実施例75	20	0.01	92	55
実施例76	20	0.05	98	65
実施例77	20	0.1	99	69
実施例78	20	0.5	100	72
実施例79	20	1	100	74
実施例80	20	5	100	80
実施例81	20	10	100	80
実施例82	20	20	100	80

【0084】また、表1～10の結果のうち容量維持率(%)の測定結果を1枚の表にまとめたものが表11である。表1～10の結果のうち2サイクル目の放電容量\*容量維持率(%)

\*の測定結果を1枚の表にまとめたものが表12である。【0085】

【表11】

Co\Zn	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1	5	10	20	30
0	50	55	80	85	86	90	92	92	92	92
0.01	50	55	80	83	86	89	92	92	92	
0.05	60	63	88	92	94	96	98	98	98	
0.1	65	69	93	95	96	97	99	99	99	
0.5	67	70	94	96	97	99	100	100	100	
1	69	72	96	97	99	100	100	100	100	
5	70	74	97	98	100	100	100	100	100	
10	73	77	98	99	100	100	100	100	100	
20	73	77	98	99	100	100	100	100	100	
30	69									

【0086】

※ ※【表12】

2サイクル目の放電容量

Co\Zn	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1	5	10	20	30
0	79	79	80	80	79	78	74	64	55	45
0.01	80	80	80	80	79	78	74	64	55	
0.05	92	92	91	90	89	89	84	78	65	
0.1	95	95	94	94	94	94	89	79	69	
0.5	98	98	98	97	97	96	91	81	72	
1	100	100	100	100	99	98	93	83	74	
5	100	100	100	100	100	99	95	90	80	
10	100	100	100	100	100	99	95	90	80	
20	100	100	100	100	100	99	95	90	80	
30	90									

【0087】また、表1～10の結果のうち実施例9および18を除いた測定結果を棒グラフにまとめたものが図3および4である。図3は、従来例の電池および各実施例の電池について、それぞれの容量維持率を比較した図である。また、図4は、従来例の電池および各実施例の電池について、それぞれの2サイクル目の放電容量を

比較した図である。

【0088】また、実施例1～18すなわち亜鉛のみまたはコバルトのみを含有しているものおよび従来例について、容量維持率の測定結果をまとめたものが表13であり、これを図示したものが図5である。また、2サイ

\*クル目の放電容量の測定結果をまとめたものが表14であり、これを図示したものが図6である。

【0089】

【表13】

容量維持率 (%)

含有率	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1	5	10	20	30
Zn	50	55	80	85	88	90	92	92	92	92
Co	50	50	60	65	67	69	70	73	73	69

【0090】

※ ※【表14】

2サイクル目の放電容量

含有率	0	0.01	0.05	0.1	0.5	1	5	10	20	30
Zn	79	79	80	80	79	78	74	64	55	45
Co	79	80	92	95	98	100	100	100	100	90

【0091】まず、亜鉛含有率の最適範囲について検討する。最初に、表13および図5のうち、亜鉛のみを0～30質量%含有するもの（従来例および実施例1～9）を見てみる。容量維持率に関して、従来例すなわち亜鉛を含有していないものは50%であるのに対して、実施例1～9すなわち亜鉛含有率が0.01～30質量%のものは55～92%と高くなっている。この結果からベータ型オキシ水酸化ニッケルは亜鉛を0.01～30質量%含有することが望ましい。

【0092】つぎに、表14および図6のうち、亜鉛のみを0～30質量%含有するもの（従来例および実施例1～9）を見てみる。2サイクル目の放電容量に関して、従来例すなわち亜鉛含有率が0質量%のものは79であるのに対して、実施例1～9すなわち亜鉛含有率が0.01～30質量%のものは79から45とほぼ減少傾向にある。しかし、実施例7すなわち亜鉛含有率が10質量%の場合は2サイクル目の放電容量が64であり、従来例の放電容量の81%の値を示している。この値は、実用上満足できる値である。このように2サイクル目の放電容量を実用上満足できる値にし、かつ上述の亜鉛を0.01～30質量%含有することが望ましいことを考え合わせると、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは亜鉛を0.01～10質量%含有することがさらに望ましい。

【0093】つぎにまた、表14および図6において、2サイクル目の放電容量をみる。従来例すなわち亜鉛を含んでいないものが79であるのに対して、実施例6すなわち亜鉛含有率が5質量%の場合は2サイクル目の放電容量が74であり、従来例の放電容量の94%の値を示している。この値は、実用上さらに満足できる値である。このように2サイクル目の放電容量を実用上さらに満足できる値にし、かつ上述の亜鉛を0.01～30質

★量%含有することが望ましいことを考え合わせると、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは亜鉛を0.01～5質量%含有することがさらに望ましい。

【0094】つぎに、コバルト含有率の最適範囲について検討する。最初に、表13および図5のうち、コバルトを0～30質量%含有するもの（従来例および実施例10～18）を見てみる。容量維持率に関して、従来例すなわちコバルトを含んでいないもの、および実施例1すなわちコバルトを0.01質量%含有しているものが50%であるのに対して、実施例11～18すなわちコバルト含有率が0.05～30質量%のものは60～73%と高くなっている。つぎに、表14および図6のうち、コバルトを0～30質量%含有するもの（従来例および実施例10～18）を見てみる。2サイクル目の放電容量は、従来例すなわちコバルトを含んでいないものが79であるのに対して、実施例10～18すなわちコバルト含有率が0.01～30質量%のものは80～100と高くなっている。容量維持率および2サイクル目の放電容量の結果を合わせ考えると、ベータ型オキシ水酸化ニッケルはコバルトを0.05～30質量%含有することが望ましい。

【0095】つぎに、亜鉛およびコバルトを含有するとき、亜鉛含有率およびコバルト含有率の最適範囲について検討する。最初に、表11および図3を見てみる。容量維持率に関して、従来例すなわち亜鉛を含んでいないものが50%であるのに対して、実施例19～82すなわち亜鉛含有率が0.01～20質量%でかつコバルト含有率が0.01～20質量%のものは55～100%と高くなっている。この結果からベータ型オキシ水酸化ニッケルは亜鉛を0.01～20質量%含有しかつコバルトを0.01～20質量%含有することが望ましい。

【0096】つぎに、表12および図4を見てみる。2サイクル目の放電容量は、従来例すなわち亜鉛およびコバルトを含んでいないものが79であるのに対して、実施例67すなわち亜鉛含有率が10質量%でコバルト含有率が0.01質量%の場合は2サイクル目の放電容量が64であり、従来例の放電容量の81%の値を示している。この値は、実用上満足できる値である。また、亜鉛を0.01~10質量%含有しかつコバルトを0.01~20質量%含有する場合はすべて実施例67の値64よりも大きい。このように2サイクル目の放電容量を実用上満足できる値にし、かつ上述の亜鉛を0.01~20質量%含有しかつコバルトを0.01~20質量%含有することが望ましいことを考え合わせると、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは亜鉛を0.01~10質量%含有しかつコバルトを0.01~20質量%含有することがさらに望ましい。

【0097】つぎにまた、表12および図4を見てみる。2サイクル目の放電容量は、従来例すなわち亜鉛およびコバルトを含んでいないものが79であるのに対して、実施例59すなわち亜鉛含有率が5質量%でコバルト含有率が0.01質量%の場合は2サイクル目の放電容量が74であり、従来例の放電容量の94%の値を示している。この値は、実用上さらに満足できる値である。また、亜鉛を0.01~5質量%含有しかつコバルトを0.01~20質量%含有する場合はすべて実施例59の値74よりも大きい。このように2サイクル目の放電容量を実用上さらに満足できる値にし、かつ上述の亜鉛を0.01~20質量%含有しかつコバルトを0.01~20質量%含有することが望ましいことを考え合わせると、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは亜鉛を0.01~5質量%含有しかつコバルトを0.01~20質量%含有することがさらに望ましい。

【0098】以上のことから、本実施例によれば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、望ましくは亜鉛を0.01~30質量%含有することにより、さらに望ましくは亜鉛を0.01~10質量%含有することにより、さらに望ましくは亜鉛を0.01~5質量%含有することにより、または、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、望ましくはコバルトを0.05~30質量%含有することにより、充放電サイクルにおける容量劣化を大幅に向上することができる。

【0099】また、亜鉛およびコバルトを同時に含有することにより、すなわちベータ型オキシ水酸化ニッケルが、望ましくは亜鉛を0.01~20質量%含有しかつコバルトを0.01~20質量%含有することにより、さらに望ましくは亜鉛を0.01~10質量%含有しかつコバルトを0.01~20質量%含有することにより、さらに望ましくは亜鉛を0.01~5質量%含有しかつコバルトを0.01~20質量%含有することにより、充放電サイクルにおける容量劣化を大幅に向上

ることができる。

#### 【0100】

【発明の効果】本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。亜鉛を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルとすることにより、または、以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法とすることにより、すなわち亜鉛塩を含むニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、亜鉛を含有する水酸化ニッケルを合成する第1の工程、上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程、または、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、亜鉛を含有することにより、または、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが亜鉛を含有することにより、亜鉛を含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルでは、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成による体積膨張を抑制し、充放電サイクルによる容量劣化を向上することができる。

【0101】コバルトを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルとすることにより、または、以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法とすることにより、すなわちコバルト塩を含む、ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、コバルトを含有する水酸化ニッケルを合成する第1の工程、上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程、または、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、コバルトを含有することにより、または、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがコバルトを含有することにより、コバルトを含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルでは、充電効率が向上し、2サイクル目以降の放電容量の低下を抑制する。またガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成による体積膨張を抑制する。これらの作用によっても、充放電サイクルによる容量劣化が少なくすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】



31

【図1】本実施の形態にかかるニッケル亜鉛電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】従来の略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(A)と、従来の非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(B)を示す図である。

【図3】従来例の電池および各実施例の電池について、それぞれの容量維持率を比較した図である。

【図4】従来例の電池および各実施例の電池について、それぞれの2サイクル目の放電容量を比較した図である。

32

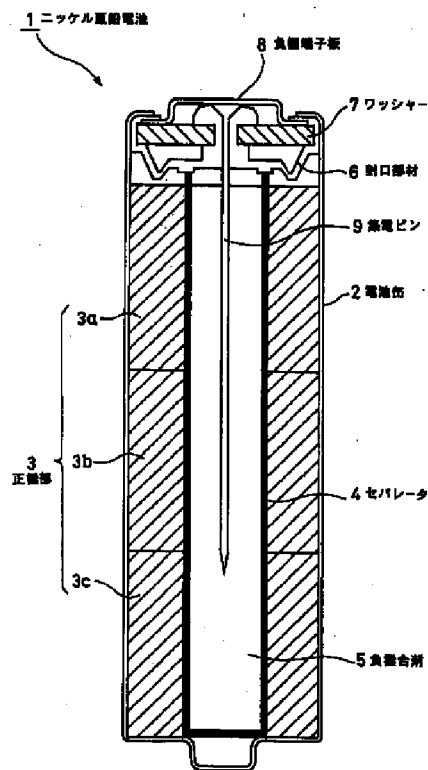
【図5】従来例の電池および実施例1～18の電池について、それぞれの容量維持率を比較した図である。

【図6】従来例の電池および実施例1～18の電池について、それぞれの2サイクル目の放電容量を比較した図である。

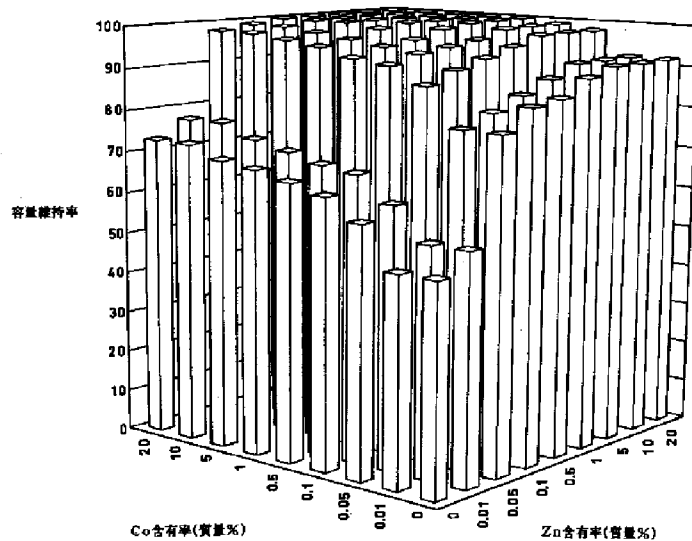
【符号の説明】

1……ニッケル亜鉛電池、2……電池缶、3……正極部、4……セパレータ、5……負極合剤、6……封口部材、7……ワッシャー、8……負極端子板、9……集電ピン、10……ピン

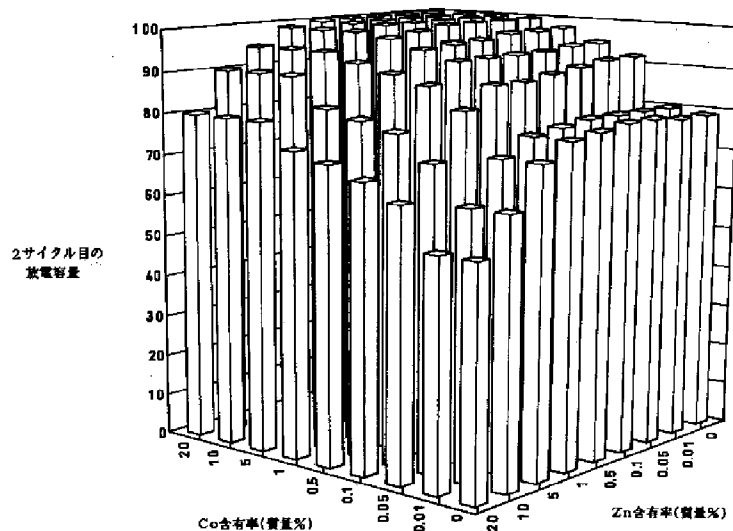
【図1】



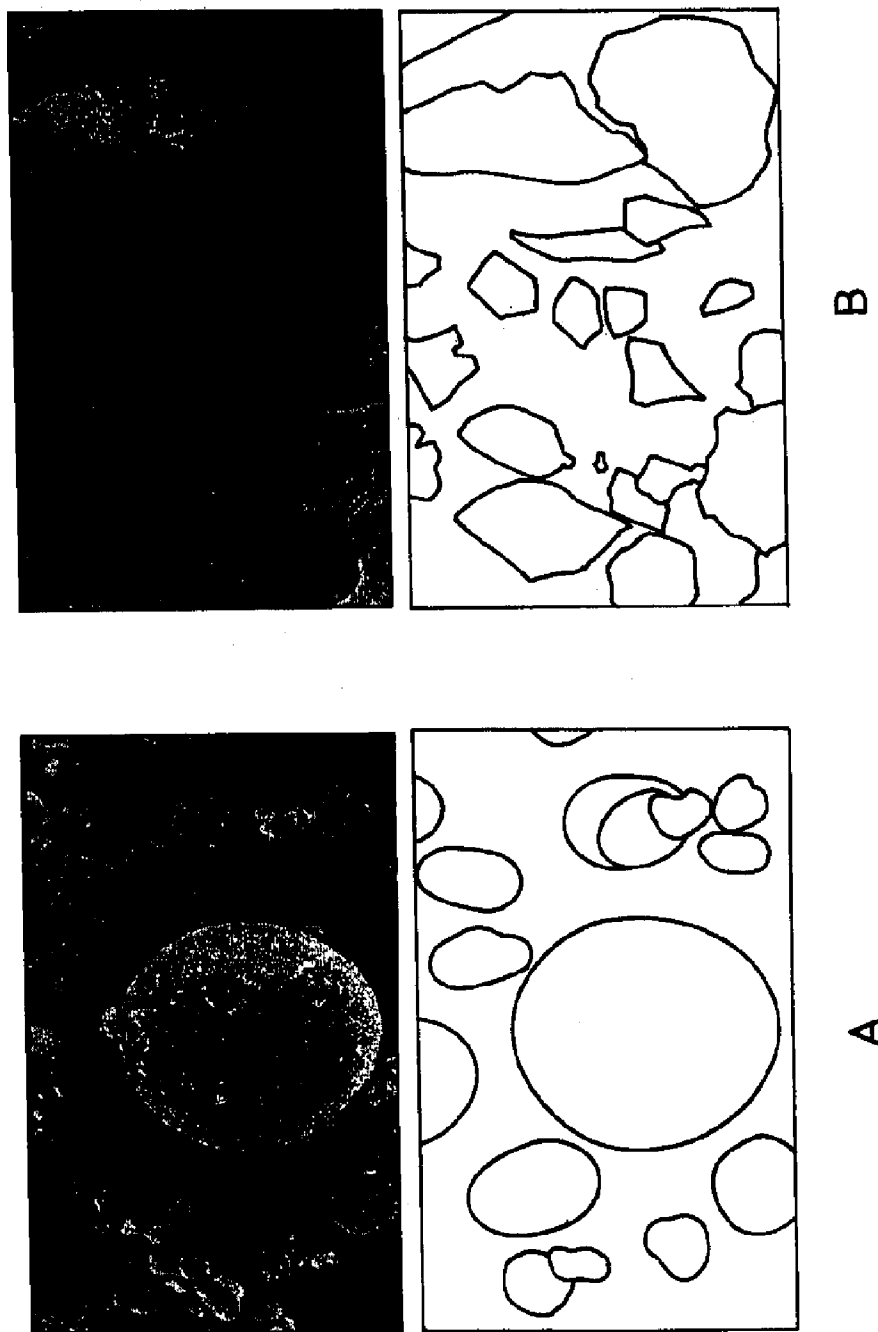
【図3】



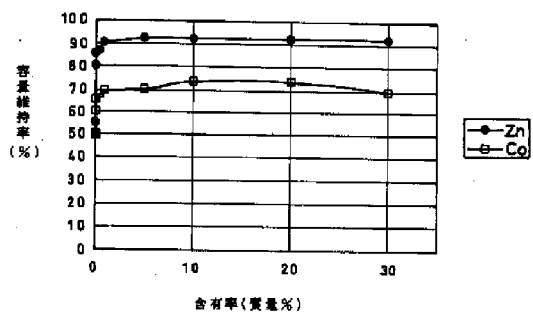
【図4】



【図2】



【図5】



【図6】

